

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-080361

(43)Date of publication of application : 09.05.1984

(51)Int.Cl.

B05D 1/12

(21)Application number : 57-189193

(71)Applicant : HAYASHI CHIKARA
GASHIYUU SEIICHIROU

(22)Date of filing : 29.10.1982

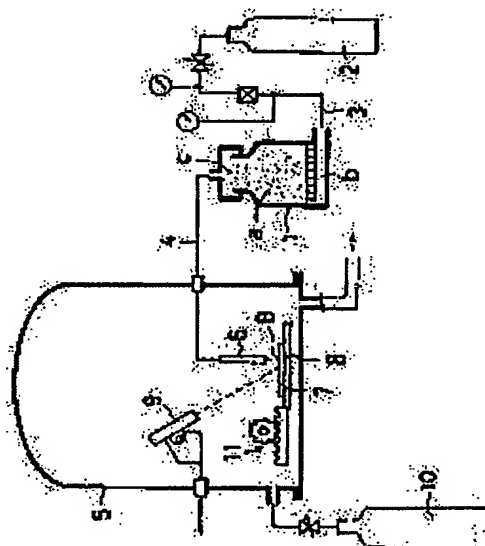
(72)Inventor : HAYASHI CHIKARA
KASHU SEIICHIRO

(54) METHOD OF FORMING FILM OF SUPERFINE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form the film of superfine particles having predetermined shape and thickness on the surface of a base, by mixing said superfine particles in carrier gas, ejecting it through a nozzle having a small opening, and spraying it onto the surface of the base.

CONSTITUTION: A proper amount of superfine particles (a) having a particle size of about $0.1W0.01\mu$, e.g. metal, is received in a vessel 1, and gas, e.g. inert gas such as Ar or He, is injected therein as carrier gas to maintain the superfine particles (a) under a fluidized condition with the gas (b) inside the vessel 1. Then, the mixture is ejected through a carrier pipe 4 and the top end of a nozzle 6 having a small opening and sprayed onto the surface of the base 7 of a substrate. Hence, the superfine particles (a) are pushed onto the surface of the base 7 and adhesively accumulated thereon to form a dense film B. Thus, the film composed of the superfine particles only having large strength is easily manufactured.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—80361

⑤ Int. Cl.³
B 05 D 1/12

識別記号

庁内整理番号
7048—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 超微粒子の膜形成法

番地—233

⑯ 特 願 昭57—189193

⑰ 出 願 人 林主税

⑱ 出 願 昭57(1982)10月29日

茅ヶ崎市美住町7—22

⑲ 発 明 者 林主税

⑰ 出 願 人 賀集誠一郎

茅ヶ崎市美住町7—22

千葉県印旛郡八街町八街に—53
番地—233

⑲ 発 明 者 加集誠一郎

⑲ 代 理 人 弁理士 北村欣一 外2名

千葉県印旛郡八街町八街に—53

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子の膜形成法

2. 特許請求の範囲

1. 微小孔ノズルより超微粒子を含むキャリアガスをベース面に吹き付けその超微粒子をベース面に付着させ、その適当な形状、厚さの連続又は不連続に形成することを特徴とする超微粒子の膜形成法。
2. 微小孔ノズルより1種の超微粒子を含むキャリアガスをベース面に吹き付け、その超微粒子から成る膜をベース面に付着形成した後、その膜面上に、同じ超微粒子又はこれとは異なる種の超微粒子を含むキャリアガスを吹き付けその超微粒子から成る膜を重層形成し、少なくとも2層から成る重層膜を形成することを特徴とする超微粒子の膜形成法。
3. 微小孔ノズルより2種又はそれ以上の異なる種の混合超微粒子を含む1種又は2種以上のキャリアガスをベース面に吹き付け、その混

合超微粒子から成る膜をベース面に付着形成することを特徴とする超微粒子の膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

従来、超微粒子(代表的な粒子の大きさは、平均粒径として100~1000Å)を用いて膜を形成する方法としては、超微粒子を溶剤、バインダーなどに混合した粘性混練物としたのち、高分子フィルム、ガラス板、セラミック板などの適当なベース面に塗布し、乾燥、焼成してその膜を形成する方法が、磁気記録体の磁性膜や導電膜の製法に用いられて公知であるが、その混合塗液を調整し、塗布、乾燥する作業は煩雑であり、且つ比較的長い時間を要し、又その生成膜も、バインダーの混在により強度の大きい緻密な膜が得られず、又その厚さや幅等が比較的大きくなることが不可避である等の不都合をもたらす。

本発明は、かかる不都合を解消し、超微粒子のみから成る極めて強度の大きい膜を簡単な方法で得ることができると共に極めて小さい点や細

い線から成る膜をも生成し得る超微粒子の膜形成法を提供するもので、微小孔ノズルより超微粒子を含むキャリアーガスをベース面に吹き付けその超微粒子をベース面に付着させその適当な形状、厚さの連続又は不連続に形成することを特徴とする。

次に本発明の実施例を添付図面を参考に説明する。

金属又は合金、例えばNi, Co, Fe-Ni, Fe-Co等の単独又は、2種以上の混合から成る粒径0.1～0.01 μm の超微粒子aの適量を容器(1)内に入れると共に該容器(1)内にAr, Heなどの不活性ガス、 H_2 などの還元性ガス、 N_2 などの非酸化性ガス等の適当な1種又は2種以上を混合したガスをポンプ(2)よりその導管(3)をその容器(1)の下面にキャリアーガスbとして吹き込み、超微粒子aを容器(1)内でガスbで浮遊状態に維持する。該容器(1)の上部に接続した搬送管(4)を辿つてその超微粒子aの担持ガスcは送られ、処理容器(5)内に導入された該搬送管(4)の先端に接続した

は線から成る不連続の線状被膜が得られる。又連続スプレー法と間歇スプレー法を組み合わせることも出来、この場合同じ位置上を移動させれば、連続線と点線とが重なった模様膜ができる。その他曲線等を描き、適当な形状、模様の膜を形成できる。又、面をもつ膜の形成はノズル(6)を幅方向に往復動し乍ら下方へ移動させることができる。ノズルの口径が0.01～1mmの範囲内で確実に強いガス圧によりベース(7)面に所定形状の膜を強固に付着形成できる。勿論ガス圧によつても異なり、ガス圧は1.2～1.5 kg/cm^2 の範囲が好ましい。第2図に上記の生成膜Bの各種形状の例を示す。尚、膜形成に当り、そのスプレー前に、ガス又はプラズマを用いて、ベース(7)面を清浄しておくことが好ましい。その生成膜Bの付着性を更に強固とするために、必要に応じ、赤外線スポット加熱装置(9)を設け、これによりベース面を加熱しておいたものにスプレーするか、スプレー後、ベースを加熱し焼成結着を行なうようにしてもよい。

口径約0.01mm～1mmの範囲の例えば0.1mmの微小孔ノズル(6)の先端から噴出させ、適当なベース例えばガラス基板のベース(7)面上にスプレーする。超微粒子aはベース(7)面上にその噴出ガスの圧力で押し付けられ付着堆積し適当な厚さの超微粒子のみから成る緻密な膜Bが生成する。

ノズル(6)とベース(7)面との間隔距離は、通常1.5mm以下好ましくは、0.5mm程度とする。かくして、そのノズル(6)を動かさない場合はそのノズル(6)口と同じ形状の点状の膜Bが得られ、ノズル(6)を徐々に移動すればその口径と同じ幅の即ち0.1mm径の線状の膜Bが得られる。ベース(6)側を移動させても同様に0.1mm太さの線状膜が得られる。点状膜の大きさ、線状膜の大きさは、ノズル(6)の口径を適当に変えることにより所望に得られる。又ノズル(6)からのスプレーを連続的に行なう代りに、断続的に行なつてもよく、例えば、一定の時間間隔も以て間歇的スプレーを行なえば、一定の距離間隔をもつ点又

ベース(7)としては、ガラス等のサラミツク基板、合成樹脂テープ、フィルム等、従来の磁気記録体、導電膜等の電気器械等用途に応じて各種のものが使用できる。スプレーを重ねて行ない、同種又は異種の超微粒子の2重又はそれ以上の重層膜に形成してもよい。又2種以上の混合超微粒子と1種又は2種以上の混合キャリアーガスを使用して多元成分超微粒子膜に形成することも出来る。

膜厚は、ノズルやベースの移動速度、ガス中の超微粒子の濃度、噴出量等により適当に調節されて得られる。膜のかさ密度(気孔率)は、キャリアーガスのノズル部通過速度、膜生成後の加熱条件などにより調節できる。

尚、ノズル(6)は固定又は移動自在に設け、該処理容器(5)内は不活性ガスポンプ(8)により純度>99.99%の常圧Arガス等の雰囲気保ち、ガラス板等のベース(7)は予め固定台又は移動台(8)上に設置し、ベース(7)移動機構(10)に連結し前後方向等に移動自在として実施することが一般であ

る。

ノズルの保持、固定、移動は、次に更に具体的な実施例を説明する。

実施例 1

平均粒径 200 \AA の Ni 超微粒子 (かさ密度 0.2 g/cm^3) 30 g を内容積 1 L のガラス容器に入れ、該容器の底部に外部の Ar ガスポンプ等のガス源から流量 200 cc/min の Ar ガスを吹き込み Ni 超微粒子を浮遊させ Ar ガスと Ni 超微粒子との混合状態をつくる。該容器にはその上部に接続した内径 2 mm 、長さ 1 m の搬送管とその先端に交換自在に取り付けた内径 100μ のノズルとを有し、該ノズルは外気と遮断した室内に臨み固定して設けられ、ノズル先端と間隔 0.5 mm を存してガラス基板から成るベースを移動可能台上に固定して置き、予め室内は純度 99.99% 以上の常圧 Ar ガスの雰囲気にて予め保持しておく。該ガラス基板は例えば、コーニング製 Micro Slide 幅 25 mm 長さ 76 mm 厚さ 1 mm を使用する。該ベースはスプレーされる部分を含む幅約 2 mm の狭

粒子の線状膜を付着形成後、その膜上面に、同じ元素である Ni 超微粒子を所定量含有するキャリアー Ar ガスを前記と同じ方法で吹き付けてその膜を重ね形成する。この場合、ノズル先端と基板面との間隔 0.5 mm は変えない。かくして同じ元素の 2 層から成る重層膜が得られる。この第 2 層膜の形成を行なう場合、第 1 層膜を必要に応じて予め 100°C 程度に加熱しておくことが好ましい。

このようにして形成された重層膜の特性は次の通りであつた。

線状膜の幅	$80 \mu\text{m}$
・ 厚さ	$2 \mu\text{m}$
・ かさ密度	6.2 g/cm^3 (密度比 70%)
・ 抵抗値	$6.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
ベースとの付着性	良
膜層間の	・

尚必要に応じ、更に同様に 1 つ又はそれ以上の膜を吹き付け形成し 3 重又はそれ以上の重層膜とすることができ、この場合も、層間の付着強度は大きく実用上差支えなかつた。

面を約 300°C に加熱器により加熱しその表面の水分などの付着物を予め除去する。その後、前記の Ni 超微粒子を所定量含有するキャリアー Ar ガスを 200 cc/min の流量でノズルから噴出させ、且つベースを 30 mm/min の速度で移動させてガラス基板面上に細線状のスプレー膜を形成した。スプレーを止め直ちに赤外線加熱のスポットを該膜面に当てて約 200°C に加熱した。かくして、表面の活性状態のいくらか残つた超微粒子の生成膜が得られ、その幅は $80 \mu\text{m}$ 、^(厚さ $1 \mu\text{m}$) かさ密度 6.3 g/cm^3 (密度比 71%) 抵抗値 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ であり、ベースとの付着性は、付着膜にセロテープを貼り付け、その後剥離する通称セロテープテストを 2 回実施したが剥離が認められず、付着強度の良好なことが確認された。

本法は、超微粒子の膜を使用する電子工業その他の分野に使用し、作業簡単で又品質管理が容易で、製造コストの低下が可能となる。

実施例 2

前記実施例 1 に従つてガラス基板上に Ni 超微

実施例 3

前記実施例 1 に従つてガラス基板上に Ni 超微粒子の所定形状寸法の膜を形成し、次いで平均粒径 700 \AA の Ag 超微粒子 (かさ密度 1.0 g/cm^3) 150 g を内容積 1 L のガラス容器に入れ、該容器の底部に流量 800 cc/min の Ar ガスを吹き込み、Ag 超微粒子を浮遊させたキャリアーガスを内径 2 mm 長さ 1 m の搬送管を介し内径 $100 \mu\text{m}$ のノズルより吹き出させ、該ノズルと前記膜との間に 0.8 mm の間隔を存して、予め約 100°C に加熱されている該膜面に吹き付け第 2 層膜を重ね形成する。その後、この重層膜上面に赤外線加熱のスポットを当て、約 100°C に加熱して、互に異種の重層膜を得た。かくして得た重層膜の特性は次の通りであつた。

重層膜の幅	$110 \mu\text{m}$
・ 厚さ	$2.2 \mu\text{m}$
・ 抵抗値	$2.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
ベース面との付着性	良
層間の	・

Ag超微粒子はガラス基板との付着性は比較的悪いが、Ni超微粒子膜を介して付着させることにより、強固に付着し、導電性の優れた膜に形成される。

この場合も、その上に更に1層又はそれ以上の超微粒子膜を形成でき、3重又はそれ以上の重層膜に形成してもよく、この場合、その他の適当な金属又はその合金の超微粒子も適当に組み合わせた異種の重層膜とすることができる。

実施例 4

共通1個のノズルの基部に前記のNi超微粒子搬送管とOr超微粒子搬送管とを共通に接続した。即ち、平均粒径500 ÅのOr超微粒子(かさ密度0.6 g/cm³)を所定量入れたガラス容器と、該容器の底部にArガスボンベよりアルゴンガスを吹き込み、そのOr超微粒子との混合状態をつくり、そのキャリアガスを該容器の上部に接続した内径2 mm、長さ1 mの搬送管を介し400 cc/minの流速でその先端のノズル基部に送給されるようにする1万、同じノズル基部に接続されたNi

超微粒子膜を形成でき、膜の電気抵抗を所望に変えることができる。

実施例 5

実施例3の共通のノズルによる吹き付けに変え、各別のノズルを併設して、その夫々から同時に基板に吹き付ければ、平面上に平行する互に接し或は所定の間隔を有する複数の膜が同時に得られる。

尚、上記のいずれの実施例も、Arガス等の不活性雰囲気中の処理容器内で行なつた場合であるが、大気中でも実施できる。この場合は、予め金属超微粒子を徐酸化処理するのが一般である。

このように本発明によるときは、超微粒子をキャリアガスに混合し小孔ノズルより吹き出させ、これをベース面に吹き付けるようにしたので、ベース面にその超微粒子膜を所定の形状、厚さに生成でき、従来の超微粒子をバインダーと混合したものをベース面に塗布する方法に比し、簡単且つ安価に膜の形成ができ、又微細な点、線等の膜の形成に有利である等の効果を得

る。超微粒子搬送管を介し、平均粒径100 Å(かさ密度 ρ/cc)のNi超微粒子を200 cc/minの流速で該ノズル基部に送給されるようにし、かくしてノズルの先端から所定の割合で配合されたOrとNi混合超微粒子がガラス基板面上に吹き付けられてその混合超微粒子から成る所定形状の膜が付着形成されるようにした。この場合ノズルの先端と基板面の間隔を0.7 mmとし、ガラス板の移動速度を30 mm/minとし、その吹き付け前に、基板のスプレーされる部分を幅約2 mmの表面を約300 °Cに加熱しておき、吹き付け終了直後その生成膜上面に赤外線加熱のスポットを当て、約200 °Cに加熱する。かくして得られた膜特性は下記の通りであつた。

膜の幅	90 μm
厚さ	1.8 μm
成分比(重量比)	Ni 48 - Or 55
抵抗値	$3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$
ベース面との付着性	良

上記のスプレー膜成分比は、使用ガス流量の調

する。

4. 図面の簡単な説明

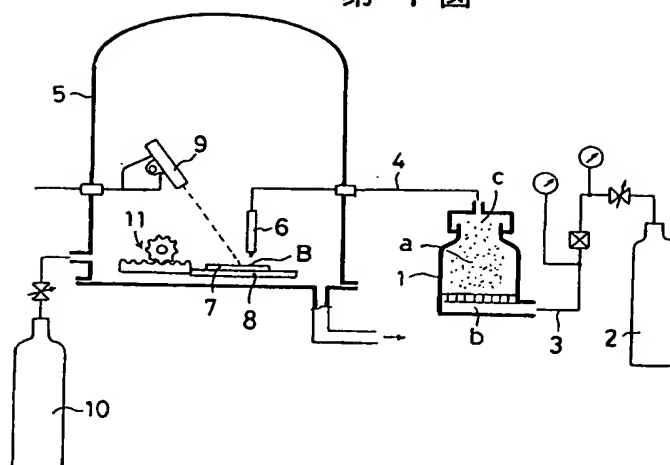
第1図は本法を実施する1例の線図、第2図は各種形状の膜の平面図を示す。

- (1) …… 容 器
- (4) …… 搬 送 管
- (6) …… ノ ズ ル
- (7) …… ベ ー ス

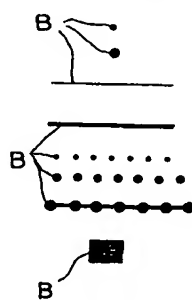
特 許 出 願 人 林 主 税
全 上 賀 集 誠 一 郎
代 理 人 北 村 欣 一
外2名



第 1 図



第 2 図



第 2 部門(1)

正 誤 表

(昭和 61 年 9 月 10 日発行)

特 許 公 開 番 号	分 類	識別記号	個 所	誤	正
昭 59-80361	B 05 D	1/12	発明の数	2	3
昭 59-80361	B 05 D	1/12	発明者氏名 (2 人目)	加集誠一郎	賀集誠一郎